

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 3 日 (03.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/000792 A1

(51) 国際特許分類: C08L 27/12, C08J 9/00, H01B 7/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06379

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 26 日 (26.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-193456 2001 年 6 月 26 日 (26.06.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 藤田 英二 (FUJITA, Eiji) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 樋口 達也 (HIGUCHI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 福岡 昌二 (FUKUOKA, Shouji) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 平良 隆博 (TAIRA, Takahiro) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩月 敬三 (SH-IOTSUKI, Keizou) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND FOAM-INSULATED ELECTRIC WIRE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びその製造方法並びに発泡電線

(57) Abstract: The invention provides a fluoro-resin composition containing a filler having low affinity for a fluoro-resin in a state uniformly dispersed therein and a process for producing the composition. Particularly when a nucleating agent for foaming is used as the filler, the invention provides a resin composition suitable for the production of a foam containing fine cells uniformly distributed therein, a process for producing the composition, and foams made from the composition. Namely, the invention relates to a resin composition comprising a fluoro-resin (A) and a filler (X) having low affinity for the fluoro-resin (A) which is characterized in that the filler (X) has a d99 of 15  $\mu$ m or below.

(57) 要約:

本発明は、フッ素樹脂との親和性が低い充填剤を均一に分散させる樹脂組成物及び上記樹脂組成物の製造方法を提供し、さらには、上記充填剤として発泡核剤を用いた場合に、微細な気泡が均一に分布した発泡体を得ることに好適な樹脂組成物及び上記樹脂組成物の製造方法並びに上記樹脂組成物から形成される発泡体を提供する。

フッ素樹脂 (A)、及び、前記フッ素樹脂 (A) との親和性が低い充填剤 (X) を含有する樹脂組成物であって、前記充填剤 (X) は、d 99 が 15  $\mu$ m 以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

WO 03/000792 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 樹脂組成物及びその製造方法並びに発泡電線

## 技術分野

- 5      本発明は、フッ素樹脂との親和性が低い充填剤を含有する樹脂組成物及び樹脂組成物製造方法、並びに、発泡電線等に好適に用いることができる樹脂組成物及び上記樹脂組成物を製造する方法並びに上記樹脂組成物から得られる発泡体に関する。

## 10    背景技術

フッ素樹脂に充填剤を添加する効果は、充填剤粒子の形状、粒径及び化学的性質等により大きく影響を受ける。一般的に充填剤の分散性の向上は、機械的強さ、例えば、引張強さ、剛性、硬度等に効果を発揮する。また、充填剤の分散性の向上は、熱伝導性、耐薬品性、加工性等の改良にも大きな効果を発揮する。

- 15      充填剤の分散性を向上させるため、フッ素樹脂との親和性が低い充填剤は、フッ素樹脂との親和性をもたせるために、例えば、シランカップリング剤による処理、フッ素化処理等によって表面改質することが行われてきた。

- しかしながら、充填剤表面の改質に用いる装置は複雑であり、また、充填剤の製造コストが高くなる問題があった。そこで、フッ素樹脂との親和性が低い充填剤を表面改質することなく、フッ素樹脂中に均一に分散させる方法が求められていた。

- 例えば、電子信号の伝達等に用いられる導電線は、確実な伝達を保つために絶縁されていることが必要である。このような絶縁は、樹脂を熔融させ、導電線の周囲に押し出して被覆材を形成させること等により行われている。このような樹脂としては、誘電率が低く、軽量性、耐熱性、難燃性、無煙性等に優れていること  
25      ことから、フッ素樹脂が好適に用いられる。

導電線の被覆材としては、電気的特性を向上させるべく誘電率の低下が望まれており、低誘電率化のためには被覆材を発泡体にすることが効果的である。樹脂を材料とする発泡体は、通常、熔融させた樹脂の中に気体を存在させて成形する

発泡成形により得られる。発泡体中の気泡は、得られる発泡体の形状や特性を均一なものにするため、微細であって均一に分布していることが好ましい。

- 気泡の細小化や均一分布化を目的として、発泡成形時に気泡を発生させる起点となるように、樹脂中に発泡核剤を存在させる方法がある。フッ素樹脂等の樹脂
- 5 に加える発泡核剤としては、熱的に安定で化学的に不活性であり、低毒性であって、添加による誘電率変化が僅少である等の優れた電気的性質を有すること等から、窒化ホウ素（BN）を用いることが好ましい。

フッ素樹脂等の樹脂に発泡核剤としてBNを配合して発泡体を得る方法として、BNについては、例えば次のような開示がある。

- 10 特開平8-12796号公報には、発泡核剤としてセラミックス又はその原料とゼオライトの組み合わせのうち、BNとゼオライトの組み合わせが好適であることが開示されている。

特開昭63-24503号公報及び特開昭63-110508号公報には、発泡核剤としてBNを用いる方法が開示されている。

- 15 特開昭59-11340号公報には、表面積が $5 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるBNを発泡核剤として添加する方法が開示されている。

特公平6-89166号公報、米国特許第4877815号公報及び米国特許第5023279号公報には、 $8.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有するBNをスルホン酸及びホスホン酸並びにこれらの酸の塩と併用することが開示されている。

- 20 特公平7-121999号公報及び特開平1-172431号（米国特許第4764538号）公報には、表面積が約 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるBNを金属陽イオン及び多原子陰イオンからなり特定の関係式を満たす熱的に安定な無機塩、例えば四ホウ酸ナトリウムと併用することが開示されている。

- 米国特許第3072583号公報には、フッ素樹脂発泡体の形成において、BN
- 25 Nは平均粒子径が $10 \mu \text{m}$ 未満のものが好ましく、樹脂とBNとを適切なミルで粉砕することが開示されている。

特開平10-195216号公報には、脱炭酸により発泡可能な樹脂粉末、BN及び金属塩を混合してブレンドを得、圧縮機次いでハンマーミル等のグラインダーを用いて粗砕して粉体を生成させるか、ブレンドからペレットミルを用いて

ペレットを生成させ、押出機に供給する方法が開示されており、ブレンドはHENSCHELミキサー（Purnell International社製）の使用が好ましいとされている。

特開平10-45931号公報には、加工可能なフッ素重合体物質とBNに加え、スルホン酸若しくはホスホン酸又はこれらの酸塩、並びに／又は、多原子アニオン含有無機塩を組み合わせて用いる発泡方法であって、BN結晶が最終寸法まで成長しており、平均粒子寸法が $12\mu\text{m}$ 以下である方法が開示されており、このBNは、個々の結晶を破壊する機械的粉砕ではなく、成長した個々のクリスタリットのアグロメレーションが生じる場合は脱アグロメレーションされたものであると記載されている。

しかしながら、樹脂に核剤を配合して発泡体を得るこれらの各方法に関し、核剤原料の粒度分布、更には樹脂組成物中の核剤の粒度分布に注目しているものはない。

近年の情報関連技術の発達に伴う通信速度の上昇により、一時に取り扱われる情報伝達量が増大し、電気的特性が更に向上された被覆材料が要望されているところ、これらの従来技術では不充分であった。

#### 発明の要約

本発明の目的は、上記の現状に鑑み、フッ素樹脂との親和性が低い充填剤を均一に分散させる樹脂組成物及び上記樹脂組成物の製造方法を提供することにある。さらには、上記充填剤として発泡核剤を用いた場合に、微細な気泡が均一に分布した発泡体を得ることに好適な樹脂組成物及び上記樹脂組成物の製造方法並びに上記樹脂組成物から形成される発泡体を提供することにある。

本発明は、フッ素樹脂（A）、及び、上記フッ素樹脂（A）との親和性が低い充填剤（X）を含有する樹脂組成物であって、上記充填剤（X）は、 $d_{99}$ が $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

本発明は、フッ素樹脂（A）及び発泡核剤（B）を含有する樹脂組成物であって、上記発泡核剤（B）は、 $d_{99}$ が $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

上記d 9 9は、1 0  $\mu$  m以下であることが好ましい。

任意の切断面における単位面積当りに上記発泡核剤（B）が占める面積の変動が1 5 %以下であることが好ましい。

上記発泡核剤（B）は、窒化ホウ素であることが好ましい。

- 5    上記発泡核剤（B）は、上記樹脂組成物の0. 1～2重量%であることが好ましい。

上記樹脂組成物は、発泡電線に用いられるものであることが好ましい。

- 本発明は、上記樹脂組成物を製造するための樹脂組成物製造方法であって、充填剤を粉砕及び／又は分級する工程（1）、上記充填剤とフッ素樹脂とから混合物を得る工程（2）、上記混合物に剪断力 $S_1$ を加えて混練し、ペレット（I）を得る工程（3）、並びに、上記ペレット（I）及び希釈用樹脂に剪断力 $S_2$ を加えて混練し、目的の樹脂組成物のペレット（II）を得る工程（4）を含むものであり、上記剪断力 $S_2$ は、上記剪断力 $S_1$ よりも低いものでないことを特徴とする樹脂組成物製造方法である。
- 10

- 15    本発明は、また、上記樹脂組成物を製造する樹脂組成物製造方法であって、発泡核剤を粉砕及び／又は分級する工程（1）、上記発泡核剤とフッ素樹脂とから混合物を得る工程（2）、上記混合物に剪断力 $S_1$ を加えて混練し、ペレット（I）を得る工程（3）、並びに、上記ペレット（I）及び希釈用樹脂に剪断力 $S_2$ を加えて混練し、目的の樹脂組成物のペレット（II）を得る工程（4）を含むものであり、上記剪断力 $S_2$ は、上記剪断力 $S_1$ よりも低いものでないことを特徴とする樹脂組成物製造方法である。
- 20

#### 発明の詳細な開示

以下に、本発明を詳細に説明する。

- 25    本発明の樹脂組成物は、フッ素樹脂（A）及び上記フッ素樹脂（A）との親和性が低い充填剤（X）を含有するものである。

本明細書において、上記フッ素樹脂（A）とは、上記本発明の樹脂組成物製造方法で原料として用いられるフッ素樹脂に由来するものを意味する。上記フッ素樹脂（A）は、即ち、上記フッ素樹脂を原料として、工程（2）における充填剤

との混合、並びに、工程（３）及び工程（４）における混練を少なくとも経て、本発明の樹脂組成物に存在するものである。

本明細書において、上記「フッ素樹脂との親和性が低い充填剤（X）」とは、パーフルオロポリエーテル油の液面に散布したときに、上記液面から1 c m沈降5するのに要する時間（以下、「沈降時間」という。）が1 5 秒～1 5 0 秒である充填剤を意味する。

上記充填剤（X）は、沈降に15秒以上要するものであれば、塊状になり、目視による観測が可能になる。上記沈降時間は、上記充填剤（X）の最初の一粒子が1cm沈降するのに要する時間である。

10 上記沈降時間の測定方法は、以下の通りである。

50 ml ガラスビーカー（胴外径 46 mm  $\phi$ ，全高 61 mm）に市販のパーフルオロポリエーテル油（S-65、ダイキン工業社製）を 50 ml 正確に入れ、0.05 g  $\pm$  0.005 g の試料を液面に散布する。必要な散布時間を 5 秒以下にし、散布終了後、速やかにストップウォッチを用いて時間の測定を行い、試料が上記パーフルオロポリエーテル油の液面より 1 cm 沈降するのに要する時間を沈降時間とする。

上記充填剤（X）としては特に限定されず、例えば、グラファイト、炭素繊維、  
 コークス、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化  
 スズ、酸化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラス、  
 20 タルク、マイカ、雲母、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、リン酸カルシウム等が  
 挙げられる。上記充填剤（X）の形状としては特に限定されず、繊維状、針状、  
 粉末状、粒状、ビーズ状等が挙げられる。

上記充填剤（X）は、本発明の樹脂組成物中の分布状態においてd 9 9が1 5 μ m以下のものである。1 5 μ mを超えると、樹脂組成物に含まれる充填剤（X  
25 ）の粒子が比較的大きく不均一になるので、樹脂組成物から得られる成形体の厚さ等の形状が一定しなくなりやすい。好ましくは、1 0 μ m以下である。

本発明の樹脂組成物は、このように充填剤（X）として粗粒を殆ど含まないものである。従って、従来の樹脂組成物は、充填剤として粒子径が例えば50～100  $\mu\text{m}$ である凝集体を含むものが得られていたのに対し、本発明の樹脂組成物

は、充填剤（X）の微粒子が微細かつ均一に分布した成形体を得ることができるものである。

上記充填剤（X）は、 $d_{50}$ が $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $5\mu\text{m}$ を超えると、得られる成形体の厚さ等の形状が一定しなくなりやすい。より好ましく

5 は、 $3\mu\text{m}$ 以下である。

本明細書において、上記 $d_{99}$ 及び上記 $d_{50}$ は、それぞれ次の方法により決定されるものである。まず、後述する樹脂組成物製造方法により本発明の樹脂組成物としてペレットを得、ミクロトームを用いて $10\mu\text{m}$ 程度の厚さにスライスする。得られる薄片を各種の光学顕微鏡を用いて $500\sim 3000$ 倍程度で観察

10 する。

そして観察像を画像処理にかけ、上記充填剤（X）の粒子面積に関するヒストグラムを作成する。得られたヒストグラムについて、小さい粒子面積範囲から順に加算していき、分布関数を得、その分布関数が $50\%$ となるとき粒子径を $d_{50}$ とし、 $99\%$ となるとき粒子径を $d_{99}$ とする。

15 上記充填剤（X）は、上述したように、本発明の樹脂組成物製造方法で原料として用いられる充填剤に由来し、原料として用いられるフッ素樹脂との混合及び混練を少なくとも経て、本発明の樹脂組成物に存在するものである。従って、上記充填剤（X）は、上記混合や混練の条件等により、上記原料として用いられる充填剤と同じであってもよいし、上記混合や混練により加えられ得る主として物理的な変化を受けたものであってもよい。

上記充填剤（X）は、本発明の樹脂組成物の $0.05\sim 30$ 重量%であることが好ましい。 $0.05$ 重量%未満であると、得られる成形体において微細かつ均一に分散した粒子が得られにくくなり、 $30$ 重量%を超えると、含有率の増加に伴い充填剤（X）の微粒子同士の合一が起こり、充填剤（X）の微粒子が微細かつ均一に分散した成形体を得ることが困難となる。より好ましい下限は、 $0.1$ 重量%であり、より好ましい上限は、 $25$ 重量%である。

25 本発明の樹脂組成物に含有されるフッ素樹脂（A）は、各樹脂の融点以上の温度における熔融粘度が、熔融押出し、射出成形等の通常のプラスチックに適用される加工法を使用し得る程度に低く、例えば $5\text{kg}$ 荷重、 $200\sim 400^\circ\text{C}$ の任



意の温度で測定したメルトフローレートが0.5～40 g/10分程度のものである。上記フッ素樹脂（A）は、熔融加工可能であることが必要である。

上記フッ素樹脂（A）は、上述したように、本発明の樹脂組成物製造方法で原料として用いられるフッ素樹脂に由来し、原料としての充填剤との混合及び混練  
5 を少なくとも経て、本発明の樹脂組成物に存在するものである。従って、上記フッ素樹脂（A）は、上記混合や混練の条件等により、上記原料として用いられるフッ素樹脂と同じであってもよいし、上記混合や混練により加えられ得る主として物理的な変化を受けたものであってもよい。

上記原料として用いられるフッ素樹脂は、熔融加工可能性については上記混合  
10 や混練により通常維持されるので、熔融加工可能なものであれば特に限定されず、例えば、後述の発泡核剤（B）を含有する樹脂組成物において例示したフッ素樹脂等が挙げられる。

上記原料として用いられるフッ素樹脂としては、単量体成分として、各フッ素樹脂の本質的性質を損なわない範囲の量で、その他の単量体等も用いることができる。上記その他の単量体としては特に限定されず、後述の発泡核剤（B）を含有する樹脂組成物において例示したもの等が挙げられる。  
15

上記原料として用いられるフッ素樹脂は、単量体成分を通常の重合方法、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合、気相重合等の各方法を用いて重合することにより合成することができる。上記重合反応において、メタノール等の連鎖移動剤を使用することもある。  
20

本発明の樹脂組成物は、上記フッ素樹脂（A）とともに、その他の熱可塑性樹脂を含有するものであってもよい。上記その他の熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、後述の発泡核剤（B）を含有する樹脂組成物において例示したもの等が挙げられる。

25 本発明の樹脂組成物は、上述の充填剤（X）、フッ素樹脂（A）及び必要に応じて用いられるその他の熱可塑性樹脂とともに、添加剤等のその他の成分を含有するものであってもよい。

本発明の樹脂組成物は、上記充填剤（X）の微粒子が、上記フッ素樹脂（A）等から構成されるマトリックス中に均一又はほぼ均一に分布している構造を有す

ることが好ましい。

上記充填剤（X）の微粒子が、上記フッ素樹脂（A）等から構成されるマトリックス中に均一又はほぼ均一に分布している構造を有することは、例えば、上記樹脂組成物の任意の切断面を複数とる場合、単位面積当りに占める上記充填剤（X）の面積の値が、上記切断面間でばらつきが小さいことにより表すことができる。

上記樹脂組成物は、即ち、任意の切断面における単位面積当りに上記充填剤（X）が占める面積の変動が15%以下、特に12%以下、更には10%以下であることが好ましい。上記切断面は少なくとも200個以上作製し、上記測定に供すべきである。尚、上記充填剤（X）が占める面積の値は、上記各単位面積において、上記充填剤（X）の各微粒子が占める面積の合計である。

上記単位面積当りに上記充填剤（X）が占める面積の値は、例えば上記樹脂組成物からなる上記ペレット（II）を、任意の箇所でマイクローム等を用いて10 $\mu$ m程度の厚さにスライスする等の方法により切断し、得られる切断面について500～3000倍程度の光学観察を行い、得られる観察像を画像処理を行うことで容易に得られる。

上記の任意の切断面における単位面積当りに充填剤（X）が占める面積の変動とは、複数の上記切断面について単位面積に上記充填剤（X）が占める面積の値を測定し、後述の式（I）によって求められるものである。

上記充填剤（X）としては、発泡核剤（B）を好適に用いることができる。

本発明の樹脂組成物は、フッ素樹脂（A）及び発泡核剤（B）を含有するものである。

本明細書において、上記フッ素樹脂（A）とは、上記本発明の樹脂組成物製造方法で原料として用いられるフッ素樹脂に由来するものを意味する。上記フッ素樹脂（A）は、即ち、上記フッ素樹脂を原料として、工程（2）における発泡核剤との混合、並びに、工程（3）及び工程（4）における混練を少なくとも経て、本発明の樹脂組成物に存在するものである。

上記発泡核剤（B）は、上述の充填剤（X）に含まれる概念である。

本明細書において、上記発泡核剤（B）とは、上記本発明の樹脂組成物製造方

法で原料として用いられる発泡核剤に由来するものを意味する。上記発泡核剤（B）は、即ち、上記発泡核剤を原料として、工程（2）における上記フッ素樹脂との混合、並びに、工程（3）及び工程（4）における混練を少なくとも経て、本発明の樹脂組成物に存在するものである。

- 5      本発明の樹脂組成物は、上記発泡核剤（B）を分散させた上記フッ素樹脂（A）を熔融させ、得られる熔融樹脂の中に気体を成形時に存在させ、上記発泡核剤（B）を起点として気泡を形成させながら成形する発泡成形を行うことによって発泡体を得ることができるものである。

10      上記発泡核剤（B）は、このように、熔融させた上記フッ素樹脂（A）の中に気体を成形時に存在させて発泡成形する際に、上記熔融させたフッ素樹脂（A）中に存在し、気泡形成の起点として機能し得るものである。

- 15      上記発泡核剤（B）は、材質としては、発泡成形時に気泡形成の起点となり得るものであれば特に限定されないが、例えば、窒化ホウ素、タルク、セリサイト、珪藻土、窒化珪素、ファインシリカ、アルミナ、ジルコニア、石英粉、カオリン、  
20      ペントナイト、酸化チタン等が挙げられる。均一に分布した微細な気泡を形成させることができ、また、熱的安定性、化学的安定性、電気的性質、非着色性、無毒性等において優れる点から、これらのうち、窒化ホウ素が好ましい。

- 25      上記発泡核剤（B）は、樹脂組成物中の分布状態においてd<sub>99</sub>が15 μm以下のものである。15 μmを超えると、得られる発泡体における気泡が比較的大きく不均一になるので、得られる発泡体の厚さ等の形状が一定しなかったり、キャパシタンスの低下や不均一化を招いて電気的特性が低下したり、断熱性等の発泡体としての特性が悪化する。好ましくは、10 μm以下である。

- 30      本発明の樹脂組成物は、このように発泡核剤（B）として粗粒を殆ど含まないものである。従って、従来の発泡体形成用の樹脂組成物は、発泡核剤として粒子径が例えば50～100 μmである凝集体を含み、その結果、比較的大きい気泡を有し、気泡分布の均一性に欠ける発泡体を得られていたのに対し、本発明の樹脂組成物は、微細な気泡が均一に分布した発泡体を得ることができるものである。

35      上記発泡核剤（B）は、d<sub>50</sub>が5 μm以下であることが好ましい。5 μmを超えると、得られる発泡体における気泡が比較的大きくなり、誘電率、キャパシ

タンス等の電気的特性や、断熱性等の発泡体としての特性が悪化することがある。  
より好ましくは、 $3\mu\text{m}$ 以下である。

本明細書において、上記d99及び上記d50は、それぞれ次の方法により決定されるものである。まず、後述する樹脂組成物製造方法により本発明の樹脂組成物としてペレットを得、ミクロトームを用いて $10\mu\text{m}$ 程度の厚さにスライスする。得られる薄片を各種の光学顕微鏡を用いて500～3000倍程度で観察する。

そして観察像を画像処理にかけ、上記発泡核剤(B)の粒子面積に関するヒストグラムを作成する。得られたヒストグラムについて、小さい粒子面積範囲から順に加算していき、分布関数を得、その分布関数が50%となるときの粒子径をd50とし、99%となるときの粒子径をd99とする。

上記発泡核剤(B)は、上述したように、本発明の樹脂組成物製造方法で原料として用いられる発泡核剤に由来し、原料として用いられるフッ素樹脂との混合及び混練を少なくとも経て、本発明の樹脂組成物に存在するものである。従って、上記発泡核剤(B)は、上記混合や混練の条件等により、上記原料として用いられる発泡核剤と同じであってもよいし、上記混合や混練により加えられ得る主として物理的な変化を受けたものであってもよい。

上記発泡核剤(B)は、本発明の樹脂組成物の0.1～2重量%であることが好ましい。0.1重量%未満であると、得られる発泡体において微細な気泡が得られにくくなり、2重量%を超えると、含有率の増加に見合っ泡の合一が起こり微細な気泡を多く均一に得ることが困難となる。

本発明の樹脂組成物に含有されるフッ素樹脂(A)は、各樹脂の融点以上の温度における熔融粘度が、熔融押出し、射出成形等の通常のプラスチックに適用される加工法を使用し得る程度に低く、例えば5kg荷重、200～400℃の任意の温度で測定したメルトフローレートが0.5～40g/10分程度のものである。上記フッ素樹脂(A)は、現在通常用いられている発泡成形方法に適用することができるものが好ましく、現在の発泡成形方法は、通常、樹脂中で気泡を生じさせ発泡体を形成するものであるので、熔融加工可能であることが必要である。

上記フッ素樹脂（A）は、上述したように、本発明の樹脂組成物製造方法で原料として用いられるフッ素樹脂に由来し、原料としての発泡核剤との混合及び混練を少なくとも経て、本発明の樹脂組成物に存在するものである。従って、上記フッ素樹脂（A）は、上記混合や混練の条件等により、上記原料として用いられるフッ素樹脂と同じであってもよいし、上記混合や混練により加えられ得る主として物理的な変化を受けたものであってもよい。

上記原料として用いられるフッ素樹脂は、熔融加工可能性については上記混合や混練により通常維持されるので、熔融加工可能なものであれば特に限定されず、例えば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔FEP〕、  
10 〕、テトラフルオロエチレン／フルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体〔ETFE〕、クロロトリフルオロエチレン／エチレン共重合体〔ECTFE〕、ポリビニリデンフルオライド〔PVdF〕、ポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕、テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオライド共重合体〔VT〕、ポリビニルフルオライド〔  
15 PVF〕、テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオライド／クロロトリフルオロエチレン共重合体〔VTC〕、テトラフルオロエチレン／エチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。

上記テトラフルオロエチレン／フルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体のコモノマーであるフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕としては  
20 特に限定されないが、例えば、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔PMVE〕、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）〔PPVE〕等が挙げられる。特にPPVEを用いたものは、PFAという名称で知られている。これらは1種又は2種以上を用いることができ、PMVEを用いた場合は、クラック性が悪くなるので、PPVEを併用することが  
25 好ましい。

優れた電気特性を有することから、パーフルオロ樹脂が好ましい。中でもPFA、FEPが好ましい。上記原料として用いられるフッ素樹脂は、共重合体である場合、各コモノマーの含有率としては特に限定されない。

上記原料として用いられるフッ素樹脂としては、単量体成分として、各フッ素

樹脂の本質的性質を損なわない範囲の量で、その他の単量体等も用いることができる。上記その他の単量体としては特に限定されず、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、パーフルオロアルキルエチレン、パーフルオロ（アルキルアリルエーテル）等から適宜選択することができる。上記その他の単量体を構成するパーフルオロアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 であるものが好ましい。

上記原料として用いられるフッ素樹脂は、単量体成分を通常の重合方法、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合、気相重合等の各方法を用いて重合することにより合成することができる。上記重合反応において、メタノール等の連鎖移動剤を使用することもある。

本発明の樹脂組成物は、上記フッ素樹脂（A）とともに、その他の熱可塑性樹脂を含有するものであってもよい。上記その他の熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂等の汎用樹脂；ナイロン、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等のエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

本発明の樹脂組成物は、上述の発泡核剤（B）、フッ素樹脂（A）及び必要に応じて用いられるその他の熱可塑性樹脂とともに、添加剤等のその他の成分を含有するものであってもよい。

上記その他の成分としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、ガラス粉末、アスベスト繊維等の充填剤や、補強剤、安定剤、潤滑剤、顔料、その他の添加剤等が挙げられる。上記その他の成分としては、また、ナトリウム、カリウム及びカルシウムの四ホウ酸塩；炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、硫酸カリウム等のその他の無機塩等が挙げられる。

上記その他の成分としては、スルホン酸及びホスホン酸並びにそれらの塩であってもよく、これらは、場合によりシクロアルキル基及び／又はエーテル酸素を含有してもよい部分的又は全体的にフッ素化された脂肪族スルホン及びホスホン酸の遊離酸及び塩、並びに、芳香族環が場合によりアルキル、フッ素含有アルキル及び／又はヒドロキシル基で置換されていてもよい芳香族のスルホン酸及び

ホスホン酸の遊離酸及び塩を含むものである。

本発明の樹脂組成物は、上記発泡核剤（Ｂ）の微粒子が、上記フッ素樹脂（Ａ）等から構成されるマトリックス中に均一又はほぼ均一に分布している構造を有することが好ましい。上記発泡核剤（Ｂ）の微粒子がこのように分布していると、  
5 上記樹脂組成物から得られる発泡体として気泡が均一に分布しているものが得られやすい。

上記発泡核剤（Ｂ）の微粒子が、上記フッ素樹脂（Ａ）等から構成されるマトリックス中に均一又はほぼ均一に分布している構造を有することは、例えば、上記樹脂組成物の任意の切断面を複数とる場合、単位面積当りに占める上記発泡核剤（Ｂ）の面積の値が、上記切断面間でばらつきが小さいことにより表すことができる。  
10

上記樹脂組成物は、即ち、任意の切断面における単位面積当りに上記発泡核剤（Ｂ）が占める面積の変動が１５％以下、特に１２％以下、更には１０％以下であることが好ましい。上記切断面は少なくとも２００個以上作製し、上記測定に  
15 供すべきである。尚、上記発泡核剤（Ｂ）が占める面積の値は、上記各単位面積において、上記発泡核剤（Ｂ）の各微粒子が占める面積の合計である。

上記単位面積当りに上記発泡核剤（Ｂ）が占める面積の値は、例えば上記樹脂組成物からなる上記ペレット（ＩＩ）を、任意の箇所でマイクロトーム等を用いて  
20 １０μｍ程度の厚さにスライスする等の方法により切断し、得られる切断面について５００～３０００倍程度の光学観察を行い、得られる観察像を画像処理を行うことで容易に得られる。

上記の任意の切断面における単位面積当りに発泡核剤（Ｂ）が占める面積の変動とは、複数の上記切断面について単位面積に上記発泡核剤（Ｂ）が占める面積の値を測定し、下式（Ｉ）によって求められるものである。ここで、上記方法  
25 より得られた測定値を $x_1$ 、 $x_2$ 、…、 $x_n$ とし、 $\mu$ をこれら測定値の平均値とする。

数 1

$$\text{var.} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 / (n-1)}}{\times 100(\%)}$$

本発明の樹脂組成物製造方法は、上述の本発明の樹脂組成物を製造するものであり、充填剤を粉碎及び／又は分級する工程（１）、上記充填剤とフッ素樹脂とから混合物を得る工程（２）、上記混合物を剪断力 $S_1$ を加えて混練し、ペレット（Ｉ）を得る工程（３）、並びに、上記ペレット（Ｉ）及び希釈用樹脂を剪断力 $S_2$ を加えて混練し、ペレット（ＩＩ）を得る工程（４）を含むものであり、上記剪断力 $S_2$ は、上記剪断力 $S_1$ よりも低いものでないことを特徴とするものである。

本発明の樹脂組成物製造方法における上記充填剤は、本発明の樹脂組成物について上述したように、フッ素樹脂（Ａ）との親和性が低い充填剤（Ｘ）が由来するものである。

上記粉碎は、上記充填剤の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下となるように行うことが好ましい。 $3\mu\text{m}$ 以下まで粉碎を行うことで、本発明の樹脂組成物を比較的容易に得られる場合がある。一方、粉碎によって上記充填剤の平均粒子径を $0.5\mu\text{m}$ 未満としても、工業的困難性に対して著しい効果は確認されない。粉碎後の上記充填剤の平均粒子径の好ましい下限は、 $0.5\mu\text{m}$ であり、より好ましい下限は、 $1\mu\text{m}$ であり、より好ましい上限は、 $3\mu\text{m}$ である。

上記粉碎は、得られる上記充填剤が上記範囲内の平均粒子径を有することとなる方法により行うことが好ましい。具体的には、粉碎機の種類や粉碎の条件を適宜選択して行う。上記粉碎機としては、例えば、ジェットミル、ハンマーミル、ボールミル、ピンミル等を用いることができる。また、分級により、上記範囲内の平均粒子径を有する上記充填剤を得ることもできる。

上記工程（２）は、上記工程（１）により得られた充填剤と、フッ素樹脂とから混合物を得るものである。上記工程（２）は、後続の工程（３）におけるペレット化に先立ち、上記充填剤と上記フッ素樹脂との予備混合を行うものである。

上記フッ素樹脂は、本発明の樹脂組成物における上記フッ素樹脂（Ａ）が由来するものとして、本発明の樹脂組成物製造方法で原料として用いられるフッ素樹



脂として、既に説明したものである。

上記混合物を得るための混合の方法としては、例えば、従来公知の方法等を用いることができるが、上記混合に付す上記充填剤は、上記工程（１）により平均粒子径が比較的小さく、従って表面積の比較的大きい微粒子として得られるものであり、一般的に凝集しやすいので、上記充填剤の凝集を起しにくい混合方法が好ましい。

上記混合の方法として、例えば特開平１０－４５９３１号公報に開示されているように、ポリエチレン製袋等の容器に上記充填剤と上記フッ素樹脂とを入れて震盪する等の方法により混合を試みる場合、上記充填剤は凝集しやすいので、得られる混合体において、上記充填剤は例えば $d_{99}$ が $15\mu\text{m}$ を超えるような比較的粒子径の大きい粗粒を含むものとなり、均一分布性に欠け、十分に混合されたものとならない。このような混合体は、充填剤（X）の微粒子を微細かつ均一に分散させた樹脂組成物を得ることが困難となるので、好ましくない。

本発明において上記混合の方法としては、ヘンシェルミキサー、リボンミキサー、Vブレンダー、ボールミル等を用いる方法が挙げられる。上記充填剤の凝集を抑制して粒子径が比較的大きい粗粒を含むこととなるのを防止し、均一分布性を高める点から、例えば、ヘンシェルミキサーを用いる方法等の機械的攪拌を用いる方法が好ましい。

上記工程（３）は、上記工程（２）により得られた混合物を剪断力 $S_1$ を加えて混練し、ペレット（I）を得るものである。

上記ペレット（I）は、マスターバッチペレットと称されることがある。

上記剪断力 $S_1$ を加えて混練する方法としては特に限定されないが、通常、単軸スクリー押出機又は２軸スクリー押出機等の従来公知の熔融混練機を用いる方法によることができる。

上記剪断力 $S_1$ は、適切な熔融混練機を用い、混練温度、回転数等の操作条件を適宜選択すること等により、調整することができる。上記剪断力 $S_1$ は、例えば二軸押出機を用いる場合、押出温度、押出量、スクリー回転数等を調節したり、スクリーセグメントの構成を適宜選択したりすることによって調整することができる。

上記工程（４）は、上記工程（３）により得られたペレット（Ｉ）及び希釈用樹脂を、剪断力 $S_2$ を加えて混練し、ペレット（ＩＩ）を得るものである。

上記ペレット（ＩＩ）は、プレミックスペレットと称されることがある。

本明細書において、上記希釈用樹脂とは、上記充填剤（Ｘ）を含有しない溶融加工可能な樹脂を意味する。上記希釈用樹脂は、上記フッ素樹脂又はその他の熱可塑性樹脂であることが好ましく、上記工程（２）で用いたフッ素樹脂と同一又は異なるフッ素樹脂であってよい。上記その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、本発明の樹脂組成物に含有し得るものとして既に説明したその他の熱可塑性樹脂と同様のものが挙げられる。上記希釈用樹脂は、上記工程（２）で用いたフッ素樹脂と同一のものであることがより好ましい。

上記ペレット（ＩＩ）中の上記フッ素樹脂及び上記希釈用樹脂の合計含有量は、上記ペレット（ＩＩ）中の上記充填剤の含有量に対し、一度に配合するのではなく、上記工程（３）と上記工程（４）の少なくとも２段階に分けて配合する。上記充填剤の微粒子は、このように段階的な配合により、上記フッ素樹脂及び上記希釈用樹脂の中に十分に混合させ、均一に分布させることができる。

上記希釈用樹脂の添加量は、得られる樹脂組成物において上記充填剤が所望濃度を有するように調整されるが、上記ペレット（Ｉ）：上記希釈用樹脂の重量比が１：２～１：７となるように添加することが好ましい。上記希釈用樹脂の重量比が１：２未満であると、得られる樹脂組成物において上記充填剤の分布の均一性が悪化する場合があり、１：７を超えると、上記樹脂組成物中の上記充填剤の含有率が低下し、上記充填剤の分散性に劣り、引っ張り強さ、剛性、硬度等の機械的強度が低下する場合がある。

上記充填剤は、好ましくは上記樹脂組成物の０．１～３０重量％となるように、上記希釈用樹脂の添加量を考慮して、上記工程（２）において適切な量を配合する。上記充填剤は、当然のことながら、上記ペレット（Ｉ）における濃度の方が上記ペレット（ＩＩ）における濃度よりも高いものとなる。

上記剪断力 $S_2$ は、上記剪断力 $S_1$ よりも低いものでないようにする。上記剪断力 $S_2$ は、即ち、上記剪断力 $S_1$ と同等又は上記剪断力 $S_1$ よりも高いものに設定するが、上記充填剤の微粒子の凝集を防止し、本発明の樹脂組成物において

上記充填剤（X）が容易に上述の特定範囲内の  $d_{99}$  の値を有する点から、上記剪断力  $S_1$  よりも高いことが好ましい。

本発明の樹脂組成物製造方法は、上記従来の方法において加えられていた剪断力のうち、最初に加える剪断力を低くすることにより、上記充填剤の微粒子を上  
5 記樹脂組成物中に均一に分散させることを可能にするものである。

上記剪断力  $S_2$  は、上記剪断力  $S_1$  と同様の方法により、上記剪断力  $S_1$  よりも低いものとならないように調整することができる。

上記剪断力  $S_2$  を二軸押出機を用いて比較的高いものにする方法としては、例えば、押出量の増加による方法、スクリュウ回転数の増加による方法等が挙げら  
10 れる。上記剪断力  $S_2$  は、二軸押出機の押出温度を低下させることによっても高くすることができ、これは、上記フッ素樹脂の熔融時の粘度にもよるが、押出温度を低下させると上記フッ素樹脂の熔融粘度が高くなることによる。

上記剪断力  $S_2$  は、二軸押出機のスクリュウセグメントの構成を変えることによっても制御することができる。例えばニーディングディスクを増やすこと等  
15 よってこれを高めることができる。更に種々のニーディングディスクを組み合わせることにより、上記剪断力  $S_2$  を更に高めることができる。

本発明の樹脂組成物製造方法において、上記ペレット（I I）は、更に、所望により、例えば従来公知の方法による粉碎等により粉末にしてもよく、分級等により粒子サイズを整えてもよい。このように、本発明の樹脂組成物製造方法によ  
20 り得られる樹脂組成物は、ペレット、粉末等の形態の如何を問わないが、後述の発泡体形成のためには、通常、上記ペレット（I I）のままでよい。

本発明の樹脂組成物に含有し得るとして既に説明した添加剤等の上記その他の成分は、その性質等に応じ、本発明の樹脂組成物製造方法において、上記工程（2）、上記工程（3）及び／若しくは上記工程（4）、又は、上記ペレット（I  
25 I）を粉末にする工程等のその他の工程において添加することができる。

上述の本発明の樹脂組成物製造方法は、上記充填剤が発泡核剤である場合、特に好ましく用いることができる。

本発明の樹脂組成物製造方法は、上述の本発明の樹脂組成物を製造するものであり、発泡核剤を粉碎及び／又は分級する工程（1）、上記発泡核剤とフッ素樹

脂とから混合物を得る工程（２）、上記混合物を剪断力  $S_1$  を加えて混練し、ペレット（Ⅰ）を得る工程（３）、並びに、上記ペレット（Ⅰ）及び希釈用樹脂を剪断力  $S_2$  を加えて混練し、ペレット（ⅠⅠ）を得る工程（４）を含むものであり、上記剪断力  $S_2$  は、上記剪断力  $S_1$  よりも低いものでないことを特徴とする  
5 ものである。

上記粉砕は、上記発泡核剤の平均粒子径が  $5\mu\text{m}$  以下となるように行うことが好ましい。 $3\mu\text{m}$  以下まで粉砕を行うことで、本発明の樹脂組成物を比較的容易に得られる場合がある。一方、粉砕によって上記発泡核剤の平均粒子径を  $1\mu\text{m}$  未満としても、工業的困難性に対して著しい効果は確認されない。粉砕後の上記  
10 発泡核剤の平均粒子径のより好ましい下限は、 $1\mu\text{m}$  であり、より好ましい上限は、 $3\mu\text{m}$  である。

上記粉砕は、得られる上記発泡核剤が上記範囲内の平均粒子径を有することとなる方法により行うことが好ましい。具体的には、粉砕機の種類や粉砕の条件を適宜選択して行う。上記粉砕機としては、例えば、ジェットミル、ハンマーミル、  
15 ボールミル、ピンミル等を用いることができる。また、分級により、上記範囲内の平均粒子径を有する上記発泡核剤を得ることもできる。

上記工程（２）は、上記工程（１）により得られた発泡核剤と、フッ素樹脂とから混合物を得るものである。上記工程（２）は、後続の工程（３）におけるペレット化に先立ち、上記発泡核剤と上記フッ素樹脂との予備混合を行うものである。  
20 る。

上記フッ素樹脂は、本発明の樹脂組成物における上記フッ素樹脂（Ａ）が由来するものとして、本発明の樹脂組成物製造方法で原料として用いられるフッ素樹脂として、既に説明したものである。

上記混合物を得るための混合の方法としては、例えば、従来公知の方法等を用  
25 いることができるが、上記混合に付す上記発泡核剤は、上記工程（１）により平均粒子径が比較的小さく、従って表面積の比較的大きい微粒子として得られるものであり、一般的に凝集しやすいので、上記発泡核剤の凝集を起しにくい混合方法が好ましい。

上記混合の方法として、例えば特開平 10-45931 号公報に開示されてい

るように、ポリエチレン製袋等の容器に上記発泡核剤と上記フッ素樹脂とを入れて震盪する等の方法により混合を試みる場合、上記発泡核剤は凝集しやすいので、得られる混合体において、上記発泡核剤は例えばd 99が15  $\mu$ mを超えるような比較的粒子径の大きい粗粒を含むものとなり、均一分布性に欠け、充分に混合

5    されたものとならない。このような混合体は、微細な気泡が均一に分布した発泡成形体を得ることが困難となるので、好ましくない。

本発明において上記混合の方法としては、ヘンシェルミキサー、リボンミキサー、Vブレンダー、ボールミル等を用いる方法が挙げられる。上記発泡核剤の凝集を抑制して粒子径が比較的大きい粗粒を含むこととなるのを防止し、均一分布

10    性を高める点から、例えば、ヘンシェルミキサーを用いる方法等の機械的攪拌を用いる方法が好ましい。

上記工程(3)は、上記工程(2)により得られた混合物を剪断力 $S_1$ を加えて混練し、ペレット(I)を得るものである。

上記ペレット(I)は、マスターバッチペレットと称されることがある。

15    上記剪断力 $S_1$ を加えて混練する方法としては特に限定されないが、通常、単軸スクリーユ押出機又は2軸スクリーユ押出機等の従来公知の熔融混練機を用いる方法によることができる。

上記剪断力 $S_1$ は、適切な熔融混練機を用い、混練温度、回転数等の操作条件を適宜選択すること等により、調整することができる。上記剪断力 $S_1$ は、例え

20    ば二軸押出機を用いる場合、押出温度、押出量、スクリーユ回転数等を調節したり、スクリーユセグメントの構成を適宜選択したりすることによって調整することができる。

上記工程(4)は、上記工程(3)により得られたペレット(I)及び希釈用樹脂を、剪断力 $S_2$ を加えて混練し、ペレット(II)を得るものである。

25    上記ペレット(II)は、プレミックスペレットと称されることがある。

本明細書において、上記希釈用樹脂とは、上記発泡核剤(B)を含有しない熔融加工可能な樹脂を意味する。上記希釈用樹脂は、上記フッ素樹脂又はその他の熱可塑性樹脂であることが好ましく、上記工程(2)で用いたフッ素樹脂と同一又は異なるフッ素樹脂であってよい。上記その他の熱可塑性樹脂としては、例え

ば、本発明の樹脂組成物に含有し得るものとして既に説明したその他の熱可塑性樹脂と同様のものが挙げられる。上記希釈用樹脂は、上記工程（２）で用いたフッ素樹脂と同一のものであることがより好ましい。

- 上記ペレット（ⅠⅠ）中の上記フッ素樹脂及び上記希釈用樹脂の合計含有量は、
- 5 上記ペレット（ⅠⅠ）中の上記発泡核剤の含有量に対し、一度に配合するのではなく、上記工程（３）と上記工程（４）の少なくとも２段階に分けて配合する。上記発泡核剤の微粒子は、このように段階的な配合により、上記フッ素樹脂及び上記希釈用樹脂の中に十分に混合させ、均一に分布させることができる。

- 上記希釈用樹脂の添加量は、得られる樹脂組成物において上記発泡核剤が所望
- 10 濃度を有するように調整されるが、上記ペレット（ⅠⅠ）：上記希釈用樹脂の重量比が１：２～１：７となるように添加することが好ましい。上記希釈用樹脂の重量比が１：２未満であると、得られる樹脂組成物において上記発泡核剤の分布の均一性が悪化する場合があり、１：７を超えると、上記樹脂組成物中の上記発泡核剤の含有率が低下し、上記樹脂組成物から得られる発泡体における気泡の微細
- 15 化が不十分となり、低誘電率化等の発泡体としての特性に劣る場合があり、また、上記発泡核剤の分散性に劣る場合がある。

- 上記発泡核剤は、好ましくは上記樹脂組成物の０．１～２重量％となるように、上記希釈用樹脂の添加量を考慮して、上記工程（２）において適切な量を配合する。上記発泡核剤は、当然のことながら、上記ペレット（Ⅰ）における濃度の方
- 20 が上記ペレット（ⅠⅠ）における濃度よりも高いものとなる。

- 上記剪断力 $S_2$ は、上記剪断力 $S_1$ よりも低いものでないようにする。上記剪断力 $S_2$ は、即ち、上記剪断力 $S_1$ と同等又は上記剪断力 $S_1$ よりも高いものに設定するが、上記発泡核剤の微粒子の凝集を防止し、本発明の樹脂組成物において上記発泡核剤（Ｂ）が容易に上述の特定範囲内の $d_{99}$ の値を有する点から、
- 25 上記剪断力 $S_1$ よりも高いことが好ましい。

従来、樹脂と発泡核剤のような無機物、フィラー等の一般的な充填剤との混合物に剪断力 $S_0$ を加えてペレット（マスターバッチペレット）を得た後、このペレットに、上記一般的な充填剤を含まない樹脂を加え、剪断力 $S_0$ を加えてペレット化する方法は用いられている。この際、一般的な充填剤と樹脂との混合を充

- 分に行わせることを目的として、通常は上記剪断力  $S_1$  は上記剪断力  $S_0$  よりも高く設定される。しかしながら、上記従来の方法を適用すると、このような剪断力  $S_0$  を加えることにより、発泡核剤等の充填剤粒子がかえって凝集してしまうこととなり、微細な発泡核剤等の充填剤粒子を樹脂中に均一に分布させることの妨げとなっていた。

本発明の樹脂組成物製造方法は、上記従来の方法において加えられていた剪断力のうち、最初に加える剪断力を低くすることにより、上記発泡核剤の微粒子を上記樹脂組成物中に均一に分散させることを可能にするものである。

- 上記剪断力  $S_2$  は、上記剪断力  $S_1$  と同様の方法により、上記剪断力  $S_1$  よりも低いものとならないように調整することができる。

- 上記剪断力  $S_2$  を二軸押出機を用いて比較的高いものにする方法としては、例えば、押出量の増加による方法、スクリー回転数の増加による方法等が挙げられる。上記剪断力  $S_2$  は、二軸押出機の押出温度を低下させることによっても高くすることができ、これは、上記フッ素樹脂の熔融時の粘度にもよるが、押出温度を低下させると上記フッ素樹脂の熔融粘度が高くなることによる。

上記剪断力  $S_2$  は、二軸押出機のスクリーセグメントの構成を変えることによっても制御することができる。例えばニーディングディスクを増やすこと等によってこれを高めることができる。更に種々のニーディングディスクを組み合わせることにより、上記剪断力  $S_2$  を更に高めることができる。

- 本発明の樹脂組成物製造方法において、上記ペレット (I I) は、更に、所望により、例えば従来公知の方法による粉碎等により粉末にしてもよく、分級等により粒子サイズを整えてもよい。このように、本発明の樹脂組成物製造方法により得られる樹脂組成物は、ペレット、粉末等の形態の如何を問わないが、後述の発泡体形成のためには、通常、上記ペレット (I I) のままでよい。

- 本発明の樹脂組成物に含有し得るとして既に説明した添加剤等の上記その他の成分は、その性質等に応じ、本発明の樹脂組成物製造方法において、上記工程 (2)、上記工程 (3) 及び／若しくは上記工程 (4)、又は、上記ペレット (I I) を粉末にする工程等のその他の工程において添加することができる。

本発明の樹脂組成物は、発泡体形成に用いられる。

上記発泡体形成の方法としては特に限定されず、例えば、従来公知の方法を用いることができ、例えば、熔融した上記フッ素樹脂（A）（熔融樹脂）に可溶性であるガスを使用し、発泡操作用に設計されたスクリー押出機に本発明の樹脂組成物を投入し、連続的なガス射出法を用いる方法等が挙げられる。

- 5      上記ガスとしては、例えば、クロロジフルオロメタン、窒素、二酸化炭素等のガス又は上記ガスの混合物を用いることができ、加圧気体として押出機内の熔融樹脂中に導入してもよいし、化学的発泡剤を熔融樹脂中に混和させることにより発生させてもよい。上記ガスは、上記押出機内の熔融樹脂中に溶解する。

- 10      上記熔融樹脂中に溶解したガスは、熔融物の圧力が押出ダイを出る時に突如低下することにより、熔融液から出て来るが、このとき熔融液中に散在している上記発泡核剤（B）を起点として微細な気泡が形成される。押出機から押し出された押出物は、次いで、水中に導入される等の方法により冷却されて固化し、発泡体は気泡の成長を停止する。

- 15      得られる発泡体は、本発明の樹脂組成物の熔融固化体及び気泡を含有するものである。上記発泡体は、平均直径が10～40  $\mu\text{m}$ である微細な形状を有し、上記熔融固化体中に均一に分布しているものである。このような発泡体の構造は、上述のように、本発明の樹脂組成物中における発泡核剤（B）が、粒子径の比較的大きい粗粒を含有せず、均一に分布していることに起因して得られるものである。

- 20      上記発泡体は、上記構造を有するので、誘電率が低く、安定したキャパシタンスを呈し、軽量であり、後述の成形体として線径、厚さ等の大きさが安定した形状を得ることができる。上記発泡体中の気泡の総容積は、例えば上記押出機中のガスの挿入量の調節等により、あるいは、溶解するガスの種類を選択することにより、用途に応じて適宜調整することができる。

- 25      上記発泡体は、上記押出機からの押出時に用途に応じて成形された成形体として得られる。上記成形の方法としては加熱熔融成形であれば特に限定されず、例えば、押出し発泡成形、射出発泡成形、金型発泡成形等が挙げられる。

上記成形体の形状としては特に限定されず、例えば、発泡電線等の被覆材；線材等のフィラメント状；シート状；フィルム状；ロッド状；パイプ状等の種々の



形状にすることができる。上記成形体は、例えば、電氣的絶縁材；断熱材；遮音材；浮遊材等の軽量構造材；クッション等の緩衝材等として用いることができる。

上記成形体は、発泡電線の被覆材として特に好適に用いることができる。上記発泡電線は、導電線とこれを覆う被覆材とからなるものであって、コンピュータ  
5 ー及びその周辺機器を接続するケーブル類、例えばLAN用ケーブルを含むものである。上記発泡電線は、通常、上述の押出機からの押出時に押出物が導電線を覆うように成形することにより得られる。

本発明の樹脂組成物は、含有する発泡核剤（B）として、 $d_{99}$ が $15\mu\text{m}$ 以下であることから比較的粒子径の大きい粗粒を含まないので、上記樹脂組成物から形成された発泡体において、微細な気泡が均一に分布した構造を得ることが  
10 できる。このような構造の発泡体は、誘電率が低く、線径、厚さ等が一定した形状を有する成形体として得ることができる。従って、本発明の樹脂組成物は、発泡電線の被覆材等の発泡体の形成に好適に用いることができる。

上記樹脂組成物から得られることを特徴とする発泡体も、また、本発明の一つ  
15 である。

上記樹脂組成物を含有することを特徴とする発泡電線も、また、本発明の一つである。

本発明の樹脂組成物製造方法は、上述のように、粉碎により上記発泡核剤を適切な粒子径を有するものとし、第1のペレット化において低剪断力をかけ、第2  
20 のペレット化において高剪断力をかけることから、発泡核剤の微粒子を凝集させることなく上記樹脂組成物中に均一に混合することができる。この結果、得られる樹脂組成物は、微細な気泡が均一に分布している発泡体を与えることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

25 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1～4

（プレミックスペレットの作成）

- 窒化ホウ素（BN、グレードSHP-325、平均粒子径 $10.3\mu\text{m}$ 、カーボランダム社製）をジェットミルを用いて粉砕し、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ の粉砕BNを得た。この粉砕BNを、FEP粉体（融点 $255^{\circ}\text{C}$ 、メルトフローレート（MFR）： $22\text{g}/10\text{分}$ ）及び粉砕BNの合計量の5重量%となるように配合し、ヘンシェルミキサー（FM75E、三井鉱山社製）を用いて $1640\text{rpm}$ で10分間混合した。得られた混合粉体を二軸押出機を用いてマスターバッチペレットを作成した。次に、このマスターバッチペレットに対し、プレミックスペレット中のBN濃度が0.75重量%となるように、上記FEP粉体をペレット化したもの（希釈用樹脂、融点 $255^{\circ}\text{C}$ 、MFR： $23\text{g}/10\text{分}$ ）を加えてドライブレンドし、二軸押出時の剪断力を表2に示すようにマスターバッチペレット作成時と同等以上のものにして、プレミックスペレットを作成した。用いた二軸押出機の温度条件を表1に示し、押出し条件を表2に示す。

表1

シリンダ						アダプタ	ダイ
C1	C2	C3	C4	C5	C6	AD	D
220	260	280	280	280	280	280	280

(単位: $^{\circ}\text{C}$ )

- BNの粉砕の前と後の平均粒子径は、それぞれHELOS&RODOSレーザー回折式粒度分布測定装置（日本電子社製）を使用した。乾式分散ユニットを装着し、焦点距離 $100\text{mm}$ 、分散圧 $0.1\text{Mpa}$ の条件で測定したときの体積分布の分布関数が50%となる値を平均粒子径とした。

- 樹脂の融点は、RDC220（セイコー電子社製）を使用した。昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定したときのピークトップの値を樹脂の融点とした。

樹脂のMFRは、MELT INDEXER H TYPE C-5059D 2-1（東洋精機社製）を用い、 $372^{\circ}\text{C}$ 、 $5\text{kg}$ 荷重にて測定したときの値とした。

## (評価)

上記により得られたプレミックスペレット中の発泡核剤 (BN) について、下記評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 1. プレミックスペレット中の BN の粒子径 (d 50 及び d 99) の測定

- 5 プレミックスペレットをスタンダードロータリーミクロトーム HM 330 (MICROM 社製) を用い、厚さ 10  $\mu\text{m}$  の薄片にスライスし、この薄片から高精度デジタルマイクロスコープ VH-6300 (KEYENCE 社製) を用いて 3000 倍の画像を得た。

- この画像を画像処理にかけ、発泡核剤の粒子径とその粒子径における面積を得、  
 10 横軸に粒子径、縦軸にその粒子径をもつ核剤の面積割合をとったヒストグラムを作成した。この時、ヒストグラムの横軸である粒子径は、この倍率における測定の限界のため、0.4  $\mu\text{m}$  以上の発泡核剤を対象とした。0.4 ~ 1  $\mu\text{m}$  は 0.2  $\mu\text{m}$  毎に区切り、1 ~ 10  $\mu\text{m}$  は 1  $\mu\text{m}$  毎に切り、10 ~ 100  $\mu\text{m}$  は 10  $\mu\text{m}$  毎に区切った。このヒストグラムの分布関数が 50 % となる粒子径を d 50 と  
 15 し、99 % となる粒子径を d 99 とした。

## 2. 発泡核剤の変動の測定

- 200 個のプレミックスペレットをスタンダードロータリーミクロトーム HM 330 (MICROM 社製) を用いて 10  $\mu\text{m}$  の薄片にスライスし、この薄片についてデジタルマイクロスコープ VH-6300 (KEYENCE 社製) を用いて撮影した 3000 倍の写真を、画像処理にかけ、単位面積当たりの核剤が占める面積を測定し、下式により算出した。

数 2

25

$$\text{var.} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 / (n-1)}}{\mu} \times 100 (\%)$$

## 比較例 1

- プレミックスペレット作成時の二軸押出機の剪断力をマスターバッチペレット作成時よりも弱い条件で行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法でプレミックスペレットを作成した。プレミックスプレットを得るための押出し条件及び得られたプレミックスペレットの評価結果を表 2 に示す。

## 比較例 2

- ヘンシェルミキサーを用いることの代わりに、粉碎 BN と F E P 粉体とをポリエチレン製袋内で手による震盪を行って混合したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でプレミックスペレットを作成した。プレミックスプレットを得るための押出し条件及び得られたプレミックスペレットの評価結果を表 2 に示す。

## 比較例 3

- BN (グレード SHP-325、カーボランダム社製) を粉碎しないこと以外は、実施例 1 と同様の方法でプレミックスプレットを作成した。プレミックスプレットを得るための押出し条件及び得られたプレミックスペレットの評価結果を表 2 に示す。

## 実施例 5

- BN として昭和電工社製グレード UHP-1 (平均粒子径  $10.5 \mu\text{m}$ ) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でプレミックスペレットを作成した。プレミックスプレットを得るための押出し条件及び得られたプレミックスペレットの評価結果を表 2 に示す。

## 25 実施例 6

- BN を粉碎して平均粒子径を  $4 \mu\text{m}$  としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でプレミックスペレットを作成した。プレミックスプレットを得るための押出し条件及び得られたプレミックスペレットの評価結果を表 2 に示す。

表 2

	スクリュー			BN		
	回転数 (rpm)	構成 <sup>1)</sup>	せん断力 <sup>2)</sup>	d50 ( $\mu$ m)	d99 ( $\mu$ m)	変動 (%)
マスターバッチ	100	RRRRNL	—	測定せず	測定せず	測定せず
実施例1	100	RRRNLNL	強	1.8	6.5	7
実施例2	200	RRRNLNL	強	1.8	5.9	5
実施例3	100	RRRRNL	同等	2.1	7.6	9
実施例4	200	RRRRNL	強	2.0	7.3	8
実施例5	100	RRRNLNL	強	1.9	6.7	7
実施例6	100	RRRNLNL	強	3.7	9.7	9
比較例1	100	RRRRRL	弱	4.2	15.6	16
比較例2	100	RRRNLNL	強	7.6	20.3	22
比較例3	100	RRRNLNL	強	10.7	50.6	27

1)混練ゾーンのスクリュー構成を示す。

R:順送りのニーディングディスク

L:逆送りのニーディングディスク

N:送り能力のないニーディングディスク

2)せん断力はマスターバッチ作成時のせん断力との比較で表す。

表 2 から、プレミックスペレット中の BN は、実施例 1 ～ 6 では何れも d 99 が 10  $\mu$ m 未満の値であり、切断面の単位面積当りに占める BN の面積の変動が 10 % と低いのに対し、高剪断力の後に低剪断力をかけた比較例 1 では、d 99 が 15  $\mu$ m 以上であり、分散性にも劣ることがわかった。比較例 1 では、プレミックスペレット作成中に BN の再凝集が起こったものと考えられる。表 2 から、また、粉碎 BN と FEP 粉体とを手で震盪して混合した比較例 2 では、プレミックスペレット中の BN は、d 99 が 20  $\mu$ m 以上であり、分散度もかなり劣ることがわかった。比較例 2 では、粉碎 BN と FEP 粉体との予備混合が不十分なために、ペレット化時に BN の再凝集が起こったものと考えられる

#### 実施例 7

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 で作成したプレミックスペレットの発泡電線成形を行った。装置及び成形条件を表 3 に示す。

表 3

5	押出機	シリンダー径	50mm
		スクリーL/D	33
		ダイ/チップ/ランド	3.0mm/1.5mm/7.0mm
10	温度条件	C1	350℃
		C2	370℃
		C3	370℃
		C4	370℃
		C5	370℃
		アダプター	360℃
		ヘッド	330℃
		ダイ	310℃
15	押出条件	スクリー回転数	11rpm
		ガス流量	25ml/分
		樹脂圧	16MPa
		樹脂温	330℃
		コーン長	20mm
		芯線寸法	0.5mm $\phi$
		被覆速度	130m/分
20			

得られた各発泡電線について、下記測定を行った。結果を表 4 に示す。

### 1. 平均泡径

- 25 電線断面の SEM 画像をとり、画像処理により各泡の直径を算出し、算術平均することにより、平均泡径を求めた。

### 2. 電線外径

LASER MICRO DIAMETER LDM-303H-XY (タキ

カワエンジニアリング社製)を用いて電線外径を測定した。表4中の $\pm$ は、測定の最大値と最小値を表す。

### 3. キャパシタンス

- 5 CAPAC 300 19C (Zumbach社製)を用いてキャパシタンスを測定した。表4中の $\pm$ は、測定の最大値と最小値を表す。

表4

	平均泡径 ( $\mu\text{m}$ )	電線外径 (mm)	キャパシタンス (pF/m)
実施例1	30	$0.96 \pm 0.01$	$145 \pm 2$
実施例2	28	$0.95 \pm 0.01$	$143 \pm 1$
実施例3	26	$0.95 \pm 0.01$	$144 \pm 1$
実施例4	30	$0.96 \pm 0.01$	$147 \pm 2$
15 実施例5	29	$0.96 \pm 0.01$	$145 \pm 2$
実施例6	33	$0.95 \pm 0.02$	$143 \pm 2$
比較例1	40	$0.96 \pm 0.03$	$145 \pm 4$
比較例2	45	$0.96 \pm 0.03$	$140 \pm 4$
比較例3	50	$0.96 \pm 0.04$	$143 \pm 6$

表4から、実施例1～6で得たBNのd99が $15\mu\text{m}$ 以下であり均一に分散したプレックスペレットから得られた発泡電線は、平均泡径が小さく、成形安定性が良好であるのに対し、比較例1～3による発泡電線は、平均泡径が大きく、成形安定性に劣ることがわかった。

### 産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物は、上述の構成からなることから、フッ素樹脂との親和性が低い充填剤(X)を上記フッ素樹脂中に均一に分散することができ、特に、上記発泡核剤(B)として粒子径の比較的大きい粗粒を含まないので、微細な気泡

30

が均一に分布している発泡体を得ることができる。本発明の樹脂組成物製造方法は、上述の構成からなることから、上記発泡核剤等の上記充填剤の微粒子を凝集させることなく上記樹脂組成物を得ることができる。

5

10



## 請求の範囲

1. フッ素樹脂（A）、及び、前記フッ素樹脂（A）との親和性が低い充填剤（X）を含有する樹脂組成物であって、
- 5 前記充填剤（X）は、 $d_{99}$ が $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする樹脂組成物。
2.  $d_{99}$ は、 $10\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。
3. 任意の切断面における単位面積当りに充填剤（X）が占める面積の変動が
- 10  $15\%$ 以下である請求の範囲第1又は2項記載の樹脂組成物。
4. 充填剤（X）は、樹脂組成物の $0.05\sim 30$ 重量%である請求の範囲第1、2又は3項記載の樹脂組成物。
- 15 5. フッ素樹脂（A）及び発泡核剤（B）を含有する樹脂組成物であって、前記発泡核剤（B）は、 $d_{99}$ が $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする樹脂組成物。
6.  $d_{99}$ は、 $10\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第5項記載の樹脂組成物。
- 20 7. 任意の切断面における単位面積当りに発泡核剤（B）が占める面積の変動が $15\%$ 以下である請求の範囲第5又は6項記載の樹脂組成物。
8. 発泡核剤（B）は、窒化ホウ素である請求の範囲第5、6又は7項記載の
- 25 樹脂組成物。
9. 発泡核剤（B）は、樹脂組成物の $0.1\sim 2$ 重量%である請求の範囲第5、6、7又は8項記載の樹脂組成物。

10. 請求の範囲第1、2、3又は4項記載の樹脂組成物を製造するための樹脂組成物製造方法であって、

充填剤を粉砕及び／又は分級する工程(1)、前記充填剤とフッ素樹脂とから混合物を得る工程(2)、前記混合物に剪断力 $S_1$ を加えて混練し、ペレット(I)  
5)を得る工程(3)、並びに、前記ペレット(I)及び希釈用樹脂に剪断力 $S_2$ を加えて混練し、目的の樹脂組成物のペレット(II)を得る工程(4)を含むものであり、

前記剪断力 $S_2$ は、前記剪断力 $S_1$ よりも低いものでないことを特徴とする樹脂組成物製造方法。

10

11. 請求の範囲第5、6、7、8又は9項記載の樹脂組成物を製造するための樹脂組成物製造方法であって、

発泡核剤を粉砕及び／又は分級する工程(1)、前記発泡核剤とフッ素樹脂とから混合物を得る工程(2)、前記混合物に剪断力 $S_1$ を加えて混練し、ペレット  
15(I)を得る工程(3)、並びに、前記ペレット(I)及び希釈用樹脂に剪断力 $S_2$ を加えて混練し、目的の樹脂組成物のペレット(II)を得る工程(4)を含むものであり、

前記剪断力 $S_2$ は、前記剪断力 $S_1$ よりも低いものでないことを特徴とする樹脂組成物製造方法。

20

12. 発泡電線に用いられるものである請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8又は9項記載の樹脂組成物。

13. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8又は9項記載の樹脂組成物から得られることを特徴とする発泡体。  
25

14. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8又は9項記載の樹脂組成物から得られることを特徴とする発泡電線。

15. 平均直径が10～40 $\mu$ mである気泡を含有するものである請求の範囲  
第14項記載の発泡電線。